

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-031303

(43)Date of publication of application : 03.02.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/00
G03F 7/012
G03F 7/027
G03F 7/031
G03F 7/033

(21)Application number : 06-259158

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1994

(72)Inventor : SAKURAI HIDEYOSHI
UENO HARUO

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND PHOTSENSITIVE RUBBER PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a photosensitive rubber plate having excellent transparency, balance in strength and a fast cleaning rate after exposure, and to provide a photosensitive compsn. to obtain the rubber plate.

CONSTITUTION: This photosensitive compsn. is obtd. by kneading 35 pts.wt. of a block copolymer of butadiene and styrene, 65 pts.wt. of a hydrophilic copolymer, 50 pts.wt. of liquid polybutadiene, 10 pts.wt. of 1,6-hexane diol diacrylate, 5 pts.wt. of 1,6-hexane diolmethacrylate and 1 pt.wt. of benzoin methylether. The block copolymer has 80.2/19.8 of the ratio of butadiene blocks/ styrene blocks, 30.2% vinyl bond content in the butadiene blocks and 13.4×10^4 weight average mol.wt. The hydrophilic copolymer has 100,000 number average mol.wt. This photosensitive compsn. is interposed between two polyester films and pressed by a press to obtain a photosensitive rubber plate having 3.0mm thick.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-31303

(43)公開日 平成10年(1998)2月3日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所		
G 0 3 F	7/00	5 0 2	G 0 3 F	7/00	5 0 2	N2
	7/012	5 1 1		7/012	5 1 1	
	7/027	5 1 1		7/027	5 1 1	
	7/031			7/031		
	7/033			7/033		
審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 9 頁)						

(21)出願番号 特願平6-259158
(22)出願日 平成6年(1994)9月29日

(71)出願人 000229117
日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(72)発明者 桜井 英嘉
神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日
本ゼオン株式会社総合開発センター内
(72)発明者 上野 春夫
神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日
本ゼオン株式会社総合開発センター内

(54)【発明の名称】 感光性組成物及び感光性ゴム版

(57)【要約】

【目的】 透明性及び強度バランスに優れ且つ感光後の洗浄速度が速い感光性ゴム版及びこれを得るための感光性組成物を提供する。

【構成】 ブタジエンブロック/スチレンブロック比=80.2/19.8、ブタジエンブロック中のビニル結合含有量30.2%、重量平均分子量13.4×10⁴のブロック共重合体35重量部、数平均分子量100,000の親水性共重合体65重量部、液状ポリブタジエン50重量部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート10重量部、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート5重量部及びベンゾインメチルエーテル1重量部を混練して感光性組成物を得る。この感光性組成物を2枚のポリエステルフィルムの間にはさみ、プレス機を用いて加圧し厚さ3.0mmの感光性ゴム版を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 芳香族ビニル単量体を主構成単位とする重合体からなる重合体ブロック A の少なくとも 1 個と、共役ジエンを必須構成単位とし且つ該共役ジエン単位部分のビニル結合含有量が 15～70% である共役ジエン系重合体からなる重合体ブロック B の少なくとも 1 個とを有するブロック共重合体 20～65 重量部、

(2) 親水性共重合体 35～80 重量部 (但し、ブロック共重合体と親水性共重合体との合計量は 100 重量部である。)、

(3) 光重合性エチレン性不飽和単量体 5～300 重量部

(4) 及び光重合開始剤 0.1～10 重量部を含有する感光性組成物。

【請求項 2】 支持体とその主要面上に形成された請求項 1 記載の感光性組成物の層とからなる積層構造の感光性ゴム版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感光性ゴム版及び感光性組成物に関する。さらに詳しくは、透明性及び強度バランスに優れ且つ感光後の洗浄速度が速い感光性ゴム版及びこれを得るための感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 フレキシ印刷版は、感光性の版面にネガまたはポジフィルムを密着させ、活性光を照射して感光層の一部分を露光した後、未露光部分を洗浄除去してレリーフを形成する方法により、製造される。このようなフレキシ印刷版のごとき感光性ゴム版の感光層製材には、光が感光層の深部まで到達するための透明性に優れ、被印刷物への密着性と版自体の強度とのバランス

(以下、強度バランスということがある。) に優れ且つ露光後のレリーフ形成を容易にするための速い洗浄速度が要求される。感光層製材としては、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体などを主成分として、これに光重合性エチレン性単量体を配合した感光性エラストマー組成物が知られている (特開昭 60-211451 号公報など)。しかし、これらの感光性エラストマー組成物を用いた感光性ゴム版は、透明性に劣り、強度バランスが悪く、また感光後の洗浄速度が遅いという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、透明性及び強度バランスに優れ且つ感光後の洗浄速度が速い感光性ゴム版及びこれを得るための感光性組成物を提供することを目的とするものである。本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ね、共役ジエン単位部分のビニル結合含有量が多いスチレン-ブタジエン-スチレン型ブロック共重合体を配合した感光性組成物からなる感光性ゴム版が透明性、強度バランスに優れ、感光

後の洗浄速度が速いことを見だし、この知見に基づき、本発明を完成するに至ったのである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 かくして本発明によれば、(1) 芳香族ビニル単量体を主構成単位とする重合体からなる重合体ブロック A の少なくとも 1 個と、共役ジエンを必須構成単位とし且つ該共役ジエン単位部分のビニル結合含有量が 15～70% である共役ジエン系重合体からなる重合体ブロック B の少なくとも 1 個とを有するブロック共重合体 20～65 重量部、(2) 親水性共重合体 35～80 重量部 (但し、ブロック共重合体と親水性共重合体との合計量は 100 重量部である。)、

(3) 光重合性エチレン性不飽和単量体 5～300 重量部 (4) 及び光重合開始剤 0.1～10 重量部を含有する感光性組成物が提供される。また、本発明によれば、支持体とその主要面上に形成された前記感光性組成物の層とからなる積層構造の感光性ゴム版が提供される。

【0005】 本発明の感光性組成物は、ブロック共重合体、親水性共重合体、光重合性エチレン性不飽和単量体及び光重合開始剤を含有するものである。

【0006】 本発明の感光性組成物の第 1 成分であるブロック共重合体は、芳香族ビニル単量体を主構成単位とする重合体からなる重合体ブロック A と、共役ジエンを必須構成単位とし且つ該共役ジエン単位部分のビニル結合含有量が 15～70% である共役ジエン系重合体からなる重合体ブロック B とを有するものである。

【0007】 ブロック共重合体を構成する重合体ブロック A は、芳香族ビニル単量体を主構成単位とする重合体からなるものである。

【0008】 芳香族ビニル単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられる。これら芳香族ビニル単量体のうちスチレンが好適である。

【0009】 重合体ブロック A を構成する芳香族ビニル単量体の量は、通常、95 重量%以上、好ましくは 99 重量%以上である。重合体ブロック A を構成する芳香族ビニル単量体以外の単量体は特に限定されない。

【0010】 重合体ブロック A の重量平均分子量は、通常、3,000～200,000、好ましくは 8,000～100,000 である。

【0011】 ブロック共重合体を構成する重合体ブロック B は、共役ジエンを必須構成単位とする重合体からなるものである。すなわち、重合体ブロック B は共役ジエン単独重合体又は共役ジエンとこれと共重合可能なエチレン性不飽和単量体との共重合体からなるものである。

【0012】 重合体ブロック B を構成する共役ジエンの量は、重合体ブロック B を構成する単量体単位に対し

て、通常、20重量%以上、好ましくは40重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上である。20重量%未満では、感光性組成物を用いて得られる感光性ゴム版の強度バランスが悪くなる。

【0013】共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、クロロプレン等が挙げられる。これら共役ジエンのうち、ブタジエン、イソプレンが好適である。

【0014】共役ジエンと共重合可能なエチレン性不飽和単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等の芳香族ビニル単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体；メタクリロニトリル、アクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体；アリルグリシジリエーテル等のエチレン性不飽和グリシジリエーテル；アクリルアミド、メタクリルアミド等のエチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体；塩化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル；アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸；マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノメチルなどのエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル化物などが挙げられる。これらエチレン性不飽和単量体のうち芳香族ビニル単量体、特にスチレンが好適である。

【0015】重合体ブロックBは、それを構成する重合体の共役ジエン単位部分のビニル結合含有量が15～70%、好ましくは25～55%のものである。ビニル結合含有量が15%未満のものでは、感光性ゴム版の透明性が低下し、強度バランスが悪くなり、また洗浄速度が遅くなる。70%を超えるものでは、感光性ゴム版の強度が低下する。ビニル結合含有量は、重合体ブロックB中に、1, 2-結合、3, 4-結合または1, 4-結合の結合様式で組み込まれている共役ジエンのうち、1, 2-結合及び3, 4-結合の結合様式で組み込まれた共役ジエンの割合である。ビニル結合含有量は核磁気共鳴装置を用いて測定した値である。

【0016】重合体ブロックBの重量平均分子量は、通常、5,000～500,000、好ましくは10,000～300,000である。

【0017】重合体ブロックAと重合体ブロックBとの重量比は、通常、(重合体ブロックA/重合体ブロックB) 5/95～95/5、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは15/85～75/25である。

【0018】ブロック共重合体は、その全体の重量平均分子量が、通常、8,000～2,000,000好ましくは18,000～1,000,000のものである。なお、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、略して、GPCという。）を用いて測定し、標準ポリスチレンの分子量に換算した値である。

【0019】本発明感光性組成物の第1成分であるブロック共重合体は、重合体ブロックAと重合体ブロックBとの組合せ構造によって限定されず、例えば、一般式 $(A-B)_n-A$ 、 $(A-B)_n-A-B$ 、 $B-(A-B)_n-A-B$ 、 $(A-B)_n-X$ 、 $((A-B)_n-A)_m-X$ 、 $(B-A-(B-A))_m-X$ 、 $(B-A-(B-A))_m-B)_m-X$ （但し式中、Aは重合体ブロックA、Bは重合体ブロックB、Xはカップリング剤又は多官能イオン重合開始剤の残基、*n*及び*m*は1以上、好ましくは1～5の整数である。カップリング剤としては四塩化スズ、四塩化ケイ素、エポキシ化エステル、ポリビニル化合物、カルボン酸エステル、ポリハロゲン化炭化水素などが挙げられ、多官能イオン重合開始剤としては多官能有機リチウム化合物などが挙げられる。）で表されるものが挙げられる。これらのうち一般式 $A-B-A$ で表される構造のものが好ましい。

【0020】本発明に用いるブロック共重合体は、通常、有機リチウム化合物等の重合開始剤を用い、上記単量体を重合することによって得ることができる。具体的には、芳香族ビニル単量体を主成分とする単量体混合物を重合して重合体ブロックAを形成し、引続き共役ジエンを必須成分とする単量体混合物を添加し重合して重合体ブロックAの分子末端に接続する重合体ブロックBを形成した後、さらに芳香族ビニル単量体を添加し重合して前記重合体ブロックBに接続する別の重合体ブロックAを形成するか、または前記のごとく重合体ブロックAとこれに接続する重合体ブロックBを形成した後、カップリング剤を添加するなどの方法により得ることができる。重合体ブロックBのビニル結合含有量の調整は、その手段により限定されない。通常、重合体ブロックBを重合して得る際に使用する極性化合物の量もしくは種類、重合温度などを制御することにより行う。

【0021】本発明感光性組成物におけるブロック共重合体の量は、ブロック共重合体と後記親水性共重合体との合計量100重量部のうち、20～65重量部、好ま

しくは25～55重量部、さらに好ましくは30～45重量部である。65重量部を超えると感光性組成物を用いて得られる感光性ゴム版の洗浄速度が低下する。逆に20重量部未満では感光性組成物の加工性及び感光性ゴム版の水溶性インキ耐性が低下する。

【0022】本発明の感光性組成物の第2成分である親水性共重合体は、その分子鎖中に、 $-OH$ 基、 $-COOH$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-COO-$ 基、 $-SO_3-$ 基、 $-PO(OH)_2$ 基、 $-PO(OH)-$ 基、 $>PO-$ 基などの親水基、好適には $-PO(OH)_2$ 基、 $-PO(OH)-$ 基、 $>PO-$ 基のごとき磷酸エステル基を有するものである。

【0023】親水性共重合体は、前記親水基を有するエチレン性不飽和単量体とこれと共重合可能な単量体との共重合体である。

【0024】親水基を有するエチレン性不飽和単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸；マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノメチルなどのエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル化物；アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル；メタクリロニトリル、アクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体；磷酸エチレンアクリレート、磷酸トリメチレンアクリレート、磷酸プロピレンアクリレート、磷酸テトラメチレンアクリレート、磷酸（ビス）エチレンアクリレート、磷酸（ビス）トリメチレンアクリレート、磷酸（ビス）テトラメチレンアクリレート、磷酸ジエチレングリコールアクリレート、磷酸トリエチレングリコールアクリレート、磷酸ポリエチレングリコールアクリレート、磷酸（ビス）ジエチレングリコールアクリレート、磷酸（ビス）トリエチレングリコールアクリレート、磷酸（ビス）ポリエチレングリコールアクリレート及びこれらに対応するメタクリレート等の磷酸エステル基含有エチレン性不飽和単量体などが挙げられる。これら親水基を有するエチレン性単量体のうち、磷酸エステル基含有エチレン性不飽和単量体、特に磷酸エチレンアクリレート、磷酸プロピレンアクリレート及びこれらに対応するメタクリレートが好適である。親水基を有するエチレン性不飽和単量体の量は、親水性共重合体を得るために用いる全単量体の、通常、5～30重量%、好ましくは5～20重量%である。5重量%未満では、感光性組成物を用いて得られる感光性ゴム版の洗浄速度が低下する傾向になる。30重量%を超えると感光性組成物の加工性、感光性ゴム版の水溶性インキ耐性が低下する傾向になる。

【0025】親水基を有するエチレン性不飽和単量体と共重合可能な単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレ

ン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等の芳香族ビニル単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸グリシジル、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体；アリルグリシジルエーテル等のエチレン性不飽和グリシジルエーテル；1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、1,3-ペンタジエン等の共役ジエンなどが挙げられる。

【0026】親水性基を有する単量体と共重合可能なこれら単量体のうち、感光性ゴム版の強度バランスを向上させるために、共役ジエン、特に1,3-ブタジエン又はイソプレンが好適に用いられる。共役ジエンの量は、親水性共重合体を得るために用いる全単量体の、通常、40～90重量%、好ましくは50～80重量%である。40重量%未満では、感光性ゴム版の強度が低下する。90重量%を超えると感光性ゴム版の洗浄速度が低下する。

【0027】また、感光性組成物の加工性を高め、感光性ゴム版の透明性及び強度を高くするために、多官能エチレン性不飽和単量体を併用するのが好ましい。多官能エチレン性不飽和単量体としてはエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート等の多価アルコールのアクリル酸エステル及び対応するメタクリル酸エステル；ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等の多官能の芳香族ビニル単量体などが挙げられる。この多官能エチレン性不飽和単量体のうちエチレングリコールジメタクリレート又はジビニルベンゼンが好ましい。多官能エチレン性不飽和単量体の量は、親水性共重合体を得るために用いる全単量体の、通常、10重量%以下である。

【0028】本発明の感光性組成物に用いる親水性共重合体は、感光性組成物の加工性及び感光性ゴム版の強度を向上させる観点から、その数平均分子量が、通常、10,000～500,000、好ましくは20,000～200,000のものである。なお、数平均分子量は、GPCを用いて測定し、標準ポリスチレンの分子量に換算した値である。

【0029】本発明の感光性組成物の第3成分である光重合性エチレン性不飽和単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルス

チレン、*p*-tert-ブチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等の芳香族ビニル単量体；、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のエチレン性不飽和ニトリル単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールメタクリレート、メトキシエチレングリコールメタクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、マレイン酸ジエチル、イタコン酸ジメチル等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体；アリルグリシジルーエーテル等のエチレン性不飽和グリシジルーエーテル；1, 3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、1, 3-ペンタジエン等の共役ジエン；アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸；マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノメチルなどのエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル化物；燐酸エチレンアクリレート、燐酸トリメチレンアクリレート、燐酸プロピレンアクリレート、燐酸テトラメチレンアクリレート、燐酸（ビス）エチレンアクリレート、燐酸（ビス）トリメチレンアクリレート、燐酸（ビス）テトラメチレンアクリレート、燐酸ジエチレングリコールアクリレート、燐酸トリエチレングリコールアクリレート、燐酸ポリエチレングリコールアクリレート、燐酸（ビス）ジエチレングリコールアクリレート、燐酸（ビス）トリエチレングリコールアクリレート及びこれらに対応するメタクリレート等の燐酸エステル基含有エチレン性不飽和単量体などが挙げられる。

【0030】光重合性エチレン性不飽和単量体の量は、ブロック共重合体と親水性共重合体との合計量100重

量部に対して、5～300重量部、好ましくは10～200重量部である。5重量部未満では活性光による感光性組成物の硬化が不十分となるため、感光性ゴム版の強度が低下する。逆に300重量部を超えると感光性ゴム版の強度及び耐溶剤性が低下する。

【0031】本発明の感光性組成物の第4成分である光重合開始剤としては、ジアセチル、ベンジル等の α -ジケトン；ベンゾイン、ピバロイン等のアシロイン；ベンゾインメチルーエーテル、ベンゾインエチルーエーテル、ベンゾインイソプロピルーエーテル等のアシロインエーテル；アントラキノン、1, 4-ナフトキノン等の多核キノン；などが挙げられる。

【0032】光重合開始剤の量は、ブロック共重合体と親水性共重合体との合計量100重量部に対して、0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部である。0.1重量部未満では活性光による感光性組成物の硬化が不十分となるため、感光性ゴム版の強度が低下する。逆に10重量部を超えると光重合速度が低下する。

【0033】本発明の感光性組成物には、必要に応じて前記第1～4成分以外に、可塑剤；保存安定剤；耐オゾン性剤；スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、メタクリル酸メチルーブタジエン共重合体等のランダム共重合体；ポリブタジエン、ポリイソプレン等のゴム；を配合することができる。

【0034】可塑剤としては、ナフテン油、パラフィン油等の炭化水素油；分子量3000以下のポリスチレン、石油樹脂；ポリアクリレート；液状1, 2-ポリブタジエン、1, 4-ポリブタジエン及びそれらの末端変性物；液状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、液状スチレン-ブタジエン共重合体及びこれらのカルボキシル化物などが挙げられる。

【0035】保存安定剤としては、ヒドロキノン、ピロガロール、*p*-メトキシフェノール、*t*-ブチルカテコール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ベンゾキノン等のフェノール；ベンゾキノン、*p*-トルキノン、*p*-キシロキノン等のキノン；フェニルー α -ナフチルアミン等のアミンなどが挙げられる。

【0036】本発明の感光性組成物は、通常、ニーダーやロールミルなどの混練機を用いて混練して調製する。混練の順序は、特に限定されないが、均一な組成物を得るために、親水性共重合体とブロック共重合体とを混練した後、光重合性エチレン性不飽和単量体と光重合開始剤とを添加して混練するのがよい。

【0037】本発明の感光性ゴム版は、支持体とその主要面上に形成された前記感光性組成物の層とからなる積層構造のものである。

【0038】支持体は、通常、可撓性フィルム又はシートからなり、必要に応じて離型層又は接着剤もしくはプライマーからなる下塗り層を有する。この支持体は、フ

レキソ印刷版において通常用いられているものであれば限定されず、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム等の可撓性フィルム；天然ゴム、合成ゴム、軟質塩化ビニル樹脂等の弾性体状組成物を裏貼したポリエチレンテレフタレート製、ポリプロピレン製、ポリイミド製等の可撓性シートなどが挙げられる。

【0039】支持体の主要面に感光性組成物の層を形成するには、従来公知の方法を採用すればよい。例えば、感光性組成物を押出機、プレス機、カレンダーなどの成形機を用いてシート状に成形した後もしくは成形と同時に、支持体に接着するか又は感光性組成物としてクロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエタン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフランなどの溶媒に前記第1～4成分を溶解させたものを、シート状枠型の中に注入し、次いで溶媒を蒸発させシートを成形した後もしくは成形と同時に、支持体に接着するかなどして形成する。

【0040】本発明の感光性ゴム版には、感光性組成物の層の上に被服層として非粘着性の水溶性ポリマーの薄層を設けることが好ましい。感光性組成物層の表面は、通常、粘着性が強いので、その表面に直接原画フィルムを貼ると、感光性組成物とフィルムとの間に気泡が入り込み、活性光の乱屈折が起きて、感光層の露光、硬化が進まず、結果としてレリーフの再現性が悪化するうえ、感光性組成物層表面と粘着した原画フィルムは再利用ができないという問題が生じることがある。非粘着性の水溶性ポリマーの薄層を設けることにより、上記問題が解消される。

【0041】本発明の感光性ゴム版には、さらにカバーフィルムを設けることができる。カバーフィルムは可撓性樹脂のフィルムからなるものである。カバーフィルムは感光性組成物層のプロテクターフィルム層を構成するものであり、場合により離型層を兼ね備えたものである。カバーフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム等が挙げられる。フィルムの厚さは通常、75～200 μ m、好ましくは100～150 μ mである。75 μ m未満ではフィルム強度が不足し、成形した感光性ゴム版が変形しやすい。逆に200 μ mを超えるとフィルム強度が強すぎるので感光性組成物の層からのフィルムの剥離が困難になる。

【0042】本発明の感光性ゴム版には、支持体の、感光性組成物層が形成されている面とは反対の面に発泡体を積層してもよい。発泡体積層によりフレキソ印刷時の印圧を調整することができる。

【0043】本発明感光性組成物及び感光性ゴム版の好適な態様を以下に示す。

(1) 芳香族ビニル単量体を主構成単位とする重合体からなる重合体ブロックAの少なくとも1個と、共役ジ

エンを必須構成単位とし且つ該共役ジエン単位部分のビニル結合含有量が15～70%である共役ジエン系重合体からなる重合体ブロックBの少なくとも1個とを有するブロック共重合体20～65重量部、親水性共重合体35～80重量部（但し、ブロック共重合体と親水性共重合体との合計量は100重量部である。）、光重合性エチレン性不飽和単量体5～300重量部及び光重合開始剤0.1～10重量部を含有する感光性組成物。

(2) ブロック共重合体が、重量平均分子量3,000～200,000の重合体ブロックAと、重量平均分子量5,000～500,000の重合体ブロックBとからなるものであることを特徴とする前記(1)の感光性組成物。

(3) ブロック共重合体が、重合体ブロックAと重合体ブロックBとの重量比5/95～95/5で構成されるものであることを特徴とする前記(1)の感光性組成物。

(4) ブロック共重合体が、その全体の重量平均分子量8,000～2,000,000であるものであることを特徴とする前記(1)の感光性組成物。

(5) ブロック共重合体が、ポリスチレンブロックAと、ポリブタジエンブロックBまたはポリイソプレンブロックBとからなり、一般式A-B-Aで表されるものであることを特徴とする前記(1)の感光性組成物。

(6) ブロック共重合体が、重量平均分子量3,000～200,000のポリスチレンブロックAと、重量平均分子量5,000～500,000のポリブタジエンブロックBまたはポリイソプレンブロックBとからなり、一般式A-B-Aで表されるものであり、重合体ブロックAと重合体ブロックBとの重量比が5/95～95/5であり且つブロック共重合体全体の重量平均分子量8,000～2,000,000であることを特徴とする前記(1)の感光性組成物。

(7) 親水性共重合体が燐酸エステル基を含有するものであることを特徴とする前記(1)または(6)の感光性組成物。

(8) 親水性共重合体が燐酸エステル基を含有するエチレン性不飽和単量体5～30重量%及びこれと共重合可能な単量体95～70重量%を共重合してなるものであることを特徴とする前記(1)または(6)の感光性組成物。

(9) 親水性共重合体が、その数平均分子量10,000～500,000であるものであることを特徴とする前記(1)または(6)の感光性組成物。

(10) 親水性共重合体が燐酸エステル基を含有するエチレン性不飽和単量体5～30重量%及びこれと共重合可能な単量体95～70重量%を共重合してなるものであり且つ親水性共重合体の数平均分子量10,000～500,000であるものであることを特徴とする前記(1)または(6)の感光性組成物。

(11) 支持体とその主要面上に形成された前記(1)の感光性組成物の層とからなる積層構造の感光性ゴム版。

(12) 前記(6)または(10)の感光性組成物の層の積層構造を有する前記(11)の感光性ゴム版。

【0044】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の部及び%は特に断わりのない限り重量基準である。

【0045】感光性組成物及び感光性ゴム版の評価は、下記の試験法に基づいて行った。

〔洗浄性〕感光性ゴム版を30mm×30mmの小片に裁断し、この小片を、感光性フレキソ版用洗出機(日本電子精機製JOW-A₂-SS型)を用いて濃度2%、温度50℃のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル水溶液で洗浄したときの小片の厚みが2mmに到達するまでの時間を求め、下記の基準により表示した。

A: 8分未満である。

B: 8分以上11分未満である。

C: 11分以上14分未満である。

D: 14分以上である。

評点Aが最も洗浄性に優れていることを示し、B～C～Dの順に洗浄性に劣っていることを示す。

【0046】〔透明性〕感光性ゴム版を30mm×30mmの大きさに裁断し小片を得、この小片について、マクベス濃度計(透過型)を用いて透過濃度を測定した。数値が小さい方が透明性に優れていることを示す。

【0047】〔レリーフ画像の再現性〕感光性ゴム版の一方の面を、紫外線露光機(日本電子精機製JE-A₂-SS型)を用いて、硬化層の厚さが1.5mm程度になるように露光した。次に、露光していない面のポリエステルフィルムをはがし、再現性評価用のネガフィルムを表面に密着させて、この面を、前記紫外線露光機を用いて15分間露光した。ネガフィルムをはがし、濃度2%、温度50℃のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル水溶液で未露光部分を溶解除去した。その後、70℃で20分乾燥し、未露光部分が除去された面を前記紫外線露光機を用いて10分間再露光して、再現性評価用のレリーフ画像を作成した。このレリーフ画像を、50倍の実体顕微鏡で観察し、下記の基準により評価した。

【0048】①凸細線再現性

ネガフィルムの凸細線と同一幅で、歪み、太りがなく再現されている凸細線の最低幅を測定した。数値が小さい方が凸細線再現性に優れていることを示す。

【0049】②0.7mm幅凹細線再現性

0.7mm幅凹細線の溝の深さを測定した。数値が大きい方が凹細線再現性に優れていることを示す。

【0050】〔強度バランス〕レリーフ画像再現性の評

価に用いたゴム刷版の平面部をJIS K-6301

「引張試験方法」に準拠して、引張速度500mm/分、標線距離20mmの条件で、破断時における引張強度と伸びとの積(抗張積)を求めた。抗張積の値が大きい方が強度バランスに優れていることを示す。

【0051】(ブロック共重合体の調製)

参考例1

予め窒素置換したステンレス製の攪拌機付き重合缶に脱水精製シクロヘキサン2300部、テトラメチルエチレンジアミン0.4部及びn-ブチルリチウム0.8部を仕込み、次いでスチレン100部を添加して70℃で1時間重合した。その後、重合缶内を70℃に保ったまま1,3-ブタジエン800部を1時間かけて添加し、添加終了後さらに30分間重合し、次いで、スチレン1100部を添加して、70℃で1時間重合し、最後にメタノール0.05部を添加してブロック共重合体溶液を得た。この溶液に2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール5部及びトリスノニルフェニルホスフェート5部を添加し、スチーム凝固法にて溶媒を除去し、さらに真空乾燥機を用いて水分を除去してブロック共重合体①を得た。このブロック共重合体①のスチレン含有量、ブタジエン含有量、ブタジエンブロック中のビニル結合含有量及び重量平均分子量を表1に示した。

【0052】参考例2～5

予め窒素置換したステンレス製の攪拌機付き重合缶に脱水精製シクロヘキサン2300部、テトラメチルエチレンジアミン0.75部及びn-ブチルリチウム1.21部を仕込み、次いでスチレン200部を添加して70℃で1時間重合した。その後、重合缶内を70℃に保ったまま1,3-ブタジエン800部を1時間かけて添加し、添加終了後さらに30分間重合し、次いでパラジウムベンゼン1.6部を添加して、70℃で2時間反応し、最後にメタノール0.08部を添加してブロック共重合体溶液を得た。この溶液に2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール5部及びトリスノニルフェニルホスフェート5部を添加し、スチーム凝固法にて溶媒を除去し、さらに真空乾燥機を用いて水分を除去してブロック共重合体②を得た。

【0053】参考例1において使用したテトラメチルエチレンジアミンの量を0.92部に変えた以外は参考例1と同様にして、ブロック共重合体③を得た。

【0054】参考例1において使用したテトラメチルエチレンジアミンの量を0.22部に変えた以外は参考例1と同様にして、ブロック共重合体④を得た。

【0055】参考例1において使用したテトラメチルエチレンジアミンを使用しなかった以外は参考例1と同様にして、ブロック共重合体⑤を得た。

【0056】これらのブロック共重合体②～⑤のスチレン含有量、ブタジエン含有量、ブタジエンブロック中のビニル結合含有量及び重量平均分子量を表1に示した。

【0057】

【表1】

表 1

	ブロック共重合体				
	①	②	③	④	⑤
【ブロックA=ポリスチレン】					
ブロックA含有量 [%]	19.8	20.3	20.4	20.0	20.2
ブロックA分子量 ²⁾	2.1	2.3	2.4	2.8	2.3
【ブロックB=ポリブタジエン】					
ブロックB含有量 [%]	80.2	79.7	79.8	80.0	79.8
ビニル結合含有量 ¹⁾ [%]	30.2	31.0	52.0	20.8	10.3
ブロックB分子量 ²⁾	11.3	12.7	11.8	11.7	11.4
全体重量平均分子量 ²⁾	13.4	15.0	14.2	14.1	13.7
スチレン含有量 [%]	19.8	20.3	20.4	20.0	20.2
カップリング率 [%]	—	80.0	—	—	—

注 1) ブタジエン重合体ブロック中のビニル結合含有量:

500MHzの ^1H -NMRを用いて測定した。2) GPC測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量($\times 10^4$)

【0058】(親水性共重合体の調製)

参考例6

オートクレープに、水200部を仕込み、次いでブタジエン60部、メチルアクリレート9部、磷酸エチレンメタクリレート20部、スチレン10部、ジビニルベンゼン1部、ドシルベンゼンスルホン酸ナトリウム4部、過硫酸カリウム0.3部及びt-ブチルメルカプタン0.4部を添加し50℃に加熱して重合反応を開始し、重合転化率が95%に達した時点で停止剤を添加して反応を終了し、水冷して重合体のエマルジョンを得た。このエマルジョンを凍結凝固し、得られたクラムを分離し、水洗し、脱水し、さらに60℃で真空乾燥して数平均分子量100,000の親水性共重合体を得た。

【0059】実施例1

参考例6で得られた親水性共重合体65部、ブロック共重合体①35部、液状ポリブタジエン(日本曹達製ニッソーPB、B1000)50部及び2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.2部をニーダーを用いて150℃で均一になるまで混練した後、ニーダー温度を12*

*0℃に下げ、1,6-ヘキサジオールジアクリレート10部、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート5部、ベンゾインメチルエーテル1部及びメチルヒドロキノン0.02部を添加してさらに混練し感光性組成物を得た。

【0060】この感光性組成物をスパーサー厚み3.0mmで、上下が開口した枠金型に入れ、枠金型の開口部の上下に厚さ0.1mmのポリエステルフィルムを被覆し、プレス加工機を用いて110~130℃、150kgfで加熱加圧後、冷却して、総厚み3.0mmの感光性ゴム版を得た。この感光性ゴム版の評価結果を表2に示す。

【0061】実施例2~5及び比較例1~2

実施例1において使用した親水性共重合体又はブロック共重合体を表2に示す処方に変えた他は実施例1と同様にして感光性組成物及び感光性ゴム版を得た。これらの感光性ゴム版の評価結果を表2に示す。

【0062】

【表2】

表 2

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2*
ブロック共重合体①	35				50		70
ブロック共重合体②		35					
ブロック共重合体③			35				
ブロック共重合体④				35			
ブロック共重合体⑤						35	
親水性共重合体	65	65	65	65	50	65	30
洗浄性	A	A	A	B	B	C	D
透明性	1.29	1.30	1.32	1.33	1.34	1.48	1.54
凸細線再現性 [mm]	0.14	0.15	0.18	0.20	0.13	0.21	—
凹細線再現性 [mm]	180	180	170	160	160	130	—
強度バランス	7600	7500	7300	7000	9200	5200	—

注) 比較例2は洗浄性及び透明性が著しく低いので

画像再現性及び強度バランスの評価を行なわなかった。

【0063】以上より、ビニル結合含有量が10.3%のスチレン-ブタジエンスチレン型ブロック共重合体を配合した組成物（比較例1）では、洗浄性に劣り、強度バランス及び画像再現性が低いことがわかる。また、スチレン-ブタジエンスチレン型ブロック共重合体の量が70重量%の組成物（比較例2）では洗浄性が著しく低下することがわかる。一方、ビニル結合含有量が1*

* 5～70%のスチレン-ブタジエンスチレン型ブロック共重合体を配合した本発明感光性組成物では、透明性、強度バランス、画像再現性及び洗浄性に優れていることがわかる。特に、ビニル結合含有量が20～55%のS-B-Sブロック共重合体を配合した本発明感光性組成物では、透明性、強度バランス、画像再現性及び洗浄性のすべてにおいて優れていることがわかる。